

511,844

Rec'd PCT/PUB/PTO 24 APR 2008

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年11月27日 (27.11.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/098718 A1(51) 国際特許分類⁷: H01M 2/02, C23C 10/28, 12/02, 30/00松市 東豊井1302番地 東洋鋼板株式会社 下松工場内
Yamaguchi (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/04869

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) 国際出願日: 2003年4月17日 (17.04.2003)

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) 国際出願の言語: 日本語

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(26) 国際公開の言語: 日本語

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(30) 優先権データ:
特願2002-119679 2002年4月22日 (22.04.2002) JP(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東洋
鋼板株式会社 (TOYO KOHAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒
102-8447 東京都 千代田区 四番町2番地12 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 大村 等
(OHMURA,Hitoshi) [JP/JP]; 〒744-8611 山口県 下
松市 東豊井1302番地 東洋鋼板株式会社 下松工場
内 Yamaguchi (JP). 友森 龍夫 (TOMOMORI,Tatsuo)
[JP/JP]; 〒744-8611 山口県 下松市 東豊井1302番地 東
洋鋼板株式会社 下松工場内 Yamaguchi (JP). 本田 義
孝 (HONDA,Yoshitaka) [JP/JP]; 〒744-8611 山口県 下

(54) Title: SURFACE TREATED STEEL SHEET FOR BATTERY CASE, BATTERY CASE AND BATTERY USING THE CASE

A1 (54) 発明の名称: 電池ケース用表面処理鋼板、電池ケースおよびそれを用いた電池

WO 03/098718 A1 (57) Abstract: A surface treated steel sheet for a battery case, which has a diffusion layer of a nickel-phosphorus alloy or a nickel-cobalt-phosphorus alloy formed on the outermost layer of the inside surface of a plated steel sheet for a battery case; a battery case which is produced through forming the surface-treated steel sheet having a diffusion layer of a nickel-phosphorus alloy or a nickel-cobalt-phosphorus alloy by the deep drawing method, the DI forming or the DTR forming; and a battery using the battery case. The battery case can be used for producing a battery excellent in battery characteristics.

(57) 要約: 電池性能に優れた電池ケース用表面処理鋼板、電池ケース及びそれを用いた電池を提供することを目的とする。電池ケース用表面処理鋼板は、鋼板からなるめっき原板の電池ケース内面の最表層にニッケルーリン合金、あるいはニッケルーコバルトーリン合金の拡散層を有する。電池ケースは、電池ケース内面の最表層にニッケルーリン合金、あるいはニッケルーコバルトーリン合金の拡散層を有した表面処理鋼板を、深絞り成形法、D I 成形法又はD T R 成形法によって成形して得られる。

明 細 書

電池ケース用表面処理鋼板、電池ケースおよびそれを用いた電池

技術分野

本発明は、電池ケース用表面処理鋼板、電池ケースおよびそれを用いた電池に関する。

背景技術

従来、1次電池のアルカリマンガン電池や2次電池のニッケルカドニウム電池、さらに近年、新しい2次電池として需要の伸びが期待されているニッケル水素電池など強アルカリ液を封入する電池ケースには、冷延鋼板をプレス加工後、バレルめっきする方法のいわゆる後めっき法、あるいはニッケルめっき鋼板をプレス加工して電池ケースにするいわゆる先めっき法が採用されており、従来多くの改良提案がされてきていて、本発明者らも先に内部抵抗の低い電池ケース用としてすぐれた表面処理鋼板について提案した（国際公開番号WO 95/11527）。

さらに、近年、電池ケースのプレス成形法として、電池容量の増大を図るため、多段深絞り法に替わって、薄肉化する方法としてD I (drawing and ironing) 成形法も用いられるようになった（特公平7-99686号公報）。このD I 成形法やD T R (drawing thin and raw) 成形法は、底面厚よりケース側壁厚が薄くなる分だけ、正極、負極活性物質が多く充填でき、電池の容量増加が図れるとともに、ケース底が厚いため、電池の耐圧強度の向上をも得られる利点がある。

ところで、D I 成形法やD T R 成形法は前述のように、電池容量の増大には有効な成形法であるが、一方成形性においては、従来法である多段深絞り成形法に

比較して、材料の変形抵抗が大きいため、連続成形性において不利な側面を有する。

更に、近年アルカリマンガン電池は、内部抵抗、短絡電流、放電特性などの性能に優れることが要求されている。

深絞り成形法、D I 成形法あるいは、D T R 成形法で作製した電池ケースは、電池性能の点から、内面の表層がニッケル層あるいは鉄-ニッケル層からなっているが、電池性能に限界があり、改善が望まれている。

本発明は、電池性能に優れた電池ケース及び該電池ケースを作製するために好適に用いることができる表面処理鋼板を提供することを技術的課題とする。

発明の開示

そこで、本発明者らは、深絞り成形法、D I 成形法あるいは、D T R 成形法で作製した電池ケースにおいて、缶内面の表層にリンを含んだ熱処理拡散層を有すると、内部抵抗、短絡電流等の電池性能が優れることを見いだした。

請求項 1 記載の電池ケース用の表面処理鋼板は、電池ケースの内面側になる面にニッケル-リン合金の拡散層が形成されていることを特徴とする。

請求項 2 記載の電池ケース用表面処理鋼板は、電池ケースの内面側になる面では、下層として鉄-ニッケル拡散層、上層としてニッケル-リン合金の拡散層が形成されており、外面側になる面では、下層として鉄-ニッケル拡散層、上層としてニッケル層が形成されていることを特徴とする。

請求項 3 記載の電池ケース用の表面処理鋼板は、電池ケースの内面側になる面では、下層として鉄-ニッケル拡散層、中間層としてニッケル層、上層としてニッケル-リン合金の拡散層が形成されており、外面側になる面では、下層として鉄-ニッケル拡散層、上層としてニッケル層が形成されていることを特徴とする。前記ニッケル-リン合金の拡散層は、Ni₃Pを含むことが望ましい。また、前記ニッケル-リン合金は、厚みが0.1～2 μmの範囲であることが望ましい。

更に、前記ニッケルーリン合金は、リン含有量が1～12重量%の範囲にあることが望ましい。

請求項7記載の電池ケース用の表面処理鋼板は、電池ケースの内面側になる面にニッケルーコバルトーリン合金の拡散層が形成されていることを特徴とする。

請求項8記載の電池ケース用表面処理鋼板は、電池ケースの内面側になる面では、下層として鉄-ニッケル拡散層、上層としてニッケルーコバルトーリン合金の拡散層が形成されており、外面側になる面では、下層として鉄-ニッケル拡散層、上層としてニッケル層が形成されていることを特徴とする。

請求項9記載の電池ケース用の表面処理鋼板は、電池ケースの内面側になる面では、下層として鉄-ニッケル拡散層と、中間層としてニッケル層、上層としてニッケルーコバルトーリン合金の拡散層が形成されており、外面側になる面では、下層として鉄-ニッケル拡散層、上層としてニッケル層が形成されていることを特徴とする。前記ニッケルーコバルトーリン合金は、厚みが0.1～2μmの範囲にあることが望ましい。また、前記ニッケルーコバルトーリン合金は、コバルト含有量が5～30重量%、リン含有量が1～12重量%の範囲にあることが望ましい。

請求項12記載の電池ケースは、内面にニッケルーリン合金の拡散層が形成されていることを特徴とする。

請求項13記載の電池ケースは、内面には、下層として鉄-ニッケル拡散層、上層としてニッケルーリン合金層が形成されており、外面には、下層として鉄-ニッケル拡散層、上層としてニッケル層が形成されていることを特徴とする。

請求項14記載の電池ケースは、内面には、下層として鉄-ニッケル拡散層、中間層としてニッケル層、上層としてニッケルーリン合金層が形成されており、外面には、下層として鉄-ニッケル拡散層、上層としてニッケル層が形成されていることを特徴とする。前記ニッケルー合金の拡散層はNi₃Pを含むことが望ましい。また、前記ニッケルーリン合金はリン含有量が1～12重量%の範囲にあ

ることが望ましい。

請求項 1 7 記載の電池ケースは、内面にはニッケルーコバルトーリン合金の拡散層が形成されていることを特徴とする。

請求項 1 8 記載の電池ケースは、内面には、下層として鉄一ニッケル拡散層、上層としてニッケルーコバルトーリン合金の拡散層が形成されており、外面側になる面では、下層として鉄一ニッケル拡散層、上層としてニッケル層が形成されていることを特徴とする。

請求項 1 9 記載の電池ケースは、内面には、下層として鉄一ニッケル拡散層、中間層としてニッケル層、上層としてニッケルーコバルトーリン合金の拡散層が形成されており、外面側になる面では、下層として鉄一ニッケル拡散層、上層としてニッケル層が形成されていることを特徴とする。前記ニッケルーコバルトーリン合金は、コバルト含有量が 5 ~ 30 重量%、リン含有量が 1 ~ 12 重量% の範囲にあることが望ましい。

請求項 2 1 記載の電池ケースは、絞り成形法、D I 成形法又はD T R 成形法によって得られたものであることを特徴とする。

請求項 2 2 記載の電池は、請求項 1 2 乃至 2 1 のいずれかの電池ケースを用いて、この電池ケース内部に、正極側活物質、負極側活物質を充填したことを特徴とする。

発明を実施するための最良の形態

本発明の表面処理鋼板について説明する。

(鋼板)

めっき原板として、通常低炭素アルミキルド鋼が好適に用いられる。さらにニオブ、ボロン、チタンを添加し非時効性極低炭素鋼も用いられる。通常、冷間圧延後、電解清浄、焼鈍、調質圧延した鋼帯を原板とする。

(ニッケルめっき)

下記の硫酸浴を用いて、無光沢のニッケルめっきを行った。めっき厚みは、ケース内面側の面では、0.5～3 μmの範囲が良い。0.5 μm未満では、鉄溶出が多くなり、電池性能が悪くなる。また、3 μmを超えてても良いが、厚すぎて不経済となる。外面側では0.2～3 μmの範囲が良い。0.2 μm未満では耐食性が悪く、錆が発生しやすい。また、3 μmを超えてても良いが、厚すぎて不経済となる。

浴組成

硫酸ニッケル (NiSO ₄ ·6H ₂ O)	300 g/L
塩化ニッケル (NiCl ₂ ·6H ₂ O)	45 g/L
硼酸 (H ₃ BO ₃)	30 g/L

浴pH：4（硫酸で調整）

搅拌：空気搅拌

浴温度：60 °C

アノード：Sペレット（INCO社製商品名、球状）をチタンバスケットに装填してポリプロレン製バッグで覆ったものを使用。

また、半光沢ニッケルめっきについては、下記のめっき浴を使う。この半光沢ニッケルめっきは、最初の無光沢ニッケルめっきの替わりに実施しても良い。

（半光沢ニッケルめっき）

硫酸ニッケル浴に半光沢剤として不飽和アルコールのポリオキシエチレン付加物および不飽和カルボン酸ホルムアルデヒドを適宜添加して半光沢ニッケルめっきを行った。めっき厚みの範囲については、上記無光沢ニッケルめっきの場合と同じで良い。

浴組成

硫酸ニッケル (NiSO ₄ ·6H ₂ O)	300 g/L
塩化ニッケル (NiCl ₂ ·6H ₂ O)	45 g/L
硼酸 (H ₃ BO ₃)	30 g/L

不飽和アルコールのポリオキシエチレン付加物 3.0 g/L

不飽和カルボン酸ホルムアルデヒド 3.0 g/L

浴pH：4（硫酸で調整）

搅拌：空気搅拌

浴温度：60 °C

アノード：Sペレット（INC社製商品名、球状）をチタンバスケットに装填してポリプロピレン製バッグで覆ったものを使用。

（ニッケルーリン合金めっき）

前記原板をアルカリ電解脱脂、水洗、硫酸の酸洗（浸漬）、水洗後の前処理を行った後、鋼板の片面にニッケルーリン合金めっきを行う。また、上記無光沢ニッケルめっきあるいは半光沢ニッケルめっきの上に行っても良い。ニッケルーリン合金めっきの浴は本発明では、ワット浴、スルファミン酸浴、塩化浴など公知のめっき浴のいずれであっても構わない。

上記ニッケルーリン合金めっきの厚みは0.1～2 μmの範囲が良い。0.1 μm未満の場合は、ニッケルーリン合金めっき層中に存在するピンホールが多く、電池缶表面のニッケル露出が増加し、ニッケルと鉄酸化物形成が多くなり好ましくない。2 μmを超えても良いが、不経済となる。

ニッケルーリン合金めっきの生成について述べると、ニッケルーリン合金めっきにおいてはワット浴に亜りん酸を添加して行われる。具体的な一実施例には硫酸ニッケル（6水塩）250 g/1、塩化ニッケル45 g/1、ほう酸30 g/1に亜りん酸をH₃PO₄として5～20 g/1の範囲で変量添加してニッケル層中に析出するりん量を調節する。浴温は40～70 °C、pHは1.5～2.5が好ましい。この場合のめっき層の厚みは0.1～2 μmとすることが好ましい。

（ニッケルーコバルトーリン合金めっき）

前記原板をアルカリ電解脱脂、水洗、硫酸の酸洗（浸漬）、水洗後の前処理を行った後、鋼板の片面にニッケルーコバルトーリン合金めっきを行う。また、上

記無光沢ニッケルめっきあるいは半光沢ニッケルめっきの上に行っても良い。ニッケルーリン合金めっきの浴は本発明では、ワット浴、スルファミン酸浴、塩化浴など公知のめっき浴のいずれであっても構わない。

上記ニッケルーコバルトーリン合金めっきの厚みは0. 1～2 μ mの範囲が良い。0. 1 μ m未満の場合は、ニッケルーコバルトーリン合金めっき層中に存在するピンホールが多く、電池缶表面のニッケル露出が増加し、ニッケルと鉄酸化物形成が多くなり好ましくない。2 μ mを超えてても良いが、不経済となる。

ニッケルーコバルトーリン合金めっきの生成について述べると、ニッケルーコバルトーリン合金めっきにおいてはワット浴に亜りん酸を添加して行われる。具体的な一実施例には硫酸ニッケル(6水塩)250 g／1, 塩化ニッケル45 g／1, ほう酸30 g／1に、硫酸コバルトを1～40 g／1、亜りん酸をH₃PO₄として5～20 g／1の範囲で変量添加してニッケル層中に析出するリン及びコバルト量を調節する。浴温は40～70°C、pHは1. 5～2. 5が好ましい。この場合のめっき層の厚みは0. 1～2 μ mとすることが好ましい。

(拡散処理)

上記めっきを行った後、熱処理による拡散処理を行う。拡散処理条件は、非酸化性雰囲気あるいは還元性雰囲気が好ましく、例えば水素5%、残部窒素ガスの非酸化性雰囲気で行っても良い。この拡散処理は、箱型焼鈍炉、あるいは連続焼鈍炉などの公知の設備を使って行っても良い。拡散処理は温度300～800°Cの範囲で行う。より好ましくは、温度350～800°Cの範囲が良い。時間は、下層のニッケルめっき層が全て鉄ニッケル合金層になるか、一部ニッケルめっき層が残る範囲で行えばよい。理由は不明であるが、Ni₃Pが形成するため特性が良いと考えられる。

実施例

以下に実施例によって、本発明をさらに詳細に説明する。

[実施例 1～8、比較例 1～4]

板厚 0.25 mm の冷延・焼鉛済みの低炭素アルミニウム鋼板をめっき原板として用いた。めっき原板の鋼化学組成は下記の通りである。

C : 0.04% (% は重量 % を示す。以下すべて同じ) 、 Mn : 0.19%

Si : 0.01%、P : 0.012%、S : 0.009%、

Al : 0.064%、N : 0.0028%

上記鋼板を、下記の条件でアルカリ電解脱脂した。

(アルカリ電解脱脂)

電解条件 :

浴組成 : 苛性ソーダ 30 g / l、

電流密度 : 5 A / dm² (陽極処理) × 10 秒

5 A / dm² (陰極処理) × 10 秒

浴温 : 70 °C、

その後、硫酸酸洗 (硫酸 50 g / l、浴温 30 °C、20 秒浸漬) を行った後、実施例については、表 1 に示す条件で、鋼板の両面に無光沢ニッケルめっきあるいは、半光沢ニッケルめっきを行った後、電池ケース内面側に相当する面にニッケルーリン合金めっきあるいは、ニッケルーコバルトーリン合金めっきを行い、更に熱処理による拡散処理を行った。比較例については、表 1 に示す条件で、鋼板の両面に無光沢ニッケルめっきあるいは、半光沢ニッケルめっきを行った後、ニッケルーリン合金めっきあるいは、ニッケルーコバルトーリン合金めっきは施さなかった。比較例 1～2 については、めっき後、表 1 に示す条件で熱処理による拡散処理を行った。表 1 における Ni めっきは、実施例 3～6、比較例 2～3 では、無光沢ニッケルめっきを行い、それ以外は半光沢ニッケルめっきを行った。

表1 実施例と比較例の作製条件、及び電池特性

実施 または 比較 例	電池ケース内面側				電池ケース外側		Ni-Pめっきまたは Ni-Co-Pめっき後			電池特性			
	Ni (g/m ²)	Ni (g/m ²)	P (%)	Co (%)	Ni (g/m ²)	Ni (g/m ²)	の熱処理条件	(mΩ)	(A)	(分)	IR	SCC	放電特性
1	4.5	0.9	1.1	—	—	17.5	550°Cx1時間	151	8.0	15.8			
2	8.9	2.6	4.2	—	—	18.2	400°Cx1分	149	8.1	16.1			
3	17.5	4.7	7.8	—	—	17.5	450°Cx1分	145	8.2	17.3			
4	16.8	8.8	11.9	—	—	18.3	600°Cx30秒	148	8.2	17.0			
5	4.6	1.0	0.25	5.3	—	26.3	550°Cx1時間	150	8.0	16.1			
6	9.2	2.5	1.54	9.8	—	27.1	400°Cx1分	146	8.3	17.9			
7	17.2	4.6	0.28	18.8	—	9.1	450°Cx1分	152	7.9	15.9			
8	16.9	8.6	5.3	28.5	—	9.5	600°Cx30秒	141	8.6	18.3			
1	4.5	—	—	—	—	17.9	550°Cx1時間	161	6.6	14.2			
2	8.5	—	—	—	—	26.4	780°Cx1分	169	5.8	13.4			
3	7.9	—	—	—	—	17.9	—	—	159	6.2	14.3		
4	17.7	—	—	—	—	17.9	—	—	162	6.1	14.0		

(電池ケース作製)

D I 成形法による電池ケースの成形は、板厚 0. 38 mm の上記表面処理鋼板を用い直径 41 mm のブランク径から直径 20. 5 mm のカッピングの後、D I 成形機でリドローおよび 2 段階のしごき成形を行って外径 13. 8 mm、ケース壁 0. 20 mm、高さ 56 mm に成形した。最終的に上部をトリミングして、高さ 49. 3 mm の LR 6 型電池ケースを作製した。D I 成形法は実施例 1～3 と比較例 1 と比較例 4 の表面処理鋼板を用いた。

D T R 成形法の電池ケースの作製は、板厚 0. 25 mm の表面処理鋼板を用い、ブランク径 58 mm に打ち抜き、数回の絞り、再絞り成形によって外径 13. 8 mm、ケース壁 0. 20 mm、高さ 49. 3 mm の LR 6 型電池ケースを作製した。D T R 成形法は実施例 4～6 と比較例 2 の表面処理鋼板を用いた。

更に、深絞り成形法による電池ケースの作製は、板厚 0. 25 mm のめっき鋼板を用い、ブランク径、57 mm に打ち抜き、数回絞り、再絞り成形によって外径 13. 8 mm、ケース壁 0. 25 mm、高さ 49. 3 mm の LR 6 型電池ケースを作製した。深絞り成形法は、実施例 7～8 と比較例 3 の表面処理鋼板を用いた。

(電池の製造)

上記のようにして電池ケースを作成した後、次のようにして単 3 型 (LR-6) アルカリマンガン電池を製造した。

まず、二酸化マンガンと黒鉛を重量比で 10 : 1 の割合で採取し、これに水酸化カリウム (8 mol) を添加混合して、正極合剤を作製した。次いで、この正極合剤を金型中で加圧プレスして、所定寸法のドーナツ形状の正極合剤ペレットを作製し、電池ケース内に圧挿入した。次に、負極集電棒をスポット溶接した負極板を電池ケースに装着した。

次いで、ビニロン製不織布からなるセパレータを、電池ケースに圧着したペレットの内周に沿って挿入し、亜鉛粒と酸化亜鉛を飽和させた水酸化カリウムから

なる負極ゲルを電池ケース内に挿入した。さらに、負極板に絶縁体のガスケットを装着し、これを電池ケース内に挿入した後、カシメ加工を行ってアルカリマンガン電池の完成品を作製した。

このようにして作製した電池について以下のようにして電池性能を評価した。この結果を表1に示す。

[内部抵抗 (I R) の評価]

作製した電池を 80°C で 3 日経時後、交流インピーダンス法で内部抵抗 (I R) を測定した。内部抵抗が小さいほど、特性が良いことを示す。

[短絡電流 (S C C) の評価]

作製した電池を 80°C で 3 日経時後、該電池に電流計を接続して閉回路を設け、電池の電流値測定し、これを短絡電流 (S C C) とした。短絡電流が大きいほど、特性が良いことを示す。

[放電特性]

作製した電池を 80°C で 3 日経時後、該電池を 1 A の一定電流に放電し、0.9 V に到達するまでの放電時間を測定し、放電時間を放電特性とした。放電時間が長いほど、特性が良いことを示す。

産業上の利用可能性

深絞り成形法、D I 成形法またはD T R成形法によって成形して得た内面側の最表層にニッケルーリン合金、あるいはニッケルーコバルトーリン合金の拡散層を有する電池ケースは、従来のような電池ケース内面の表面にニッケル層あるいはニッケルー鉄層を有する電池ケースと比べて電池性能（内部抵抗、短絡電流、放電特性）が良好である。

請 求 の 範 囲

1. 電池ケース用の表面処理鋼板であって、電池ケースの内面側になる面にニッケルーリン合金の拡散層が形成されている電池ケース用表面処理鋼板。
2. 電池ケース用表面処理鋼板であって、電池ケースの内面側になる面では、下層として鉄-ニッケル拡散層、上層としてニッケルーリン合金の拡散層が形成されており、外面側になる面では、下層として鉄-ニッケル拡散層、上層としてニッケル層が形成されている電池ケース用表面処理鋼板。
3. 電池ケース用の表面処理鋼板であって、電池ケースの内面側になる面では、下層として鉄-ニッケル拡散層、中間層としてニッケル層、上層としてニッケルーリン合金の拡散層が形成されており、外面側になる面では、下層として鉄-ニッケル拡散層、上層として、ニッケル層が形成されている電池ケース用表面処理鋼板。
4. 前記ニッケルーリン合金の拡散層がNi₃Pを含むことを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の電池ケース用表面処理鋼板。
5. 前記ニッケルーリン合金の厚みが0.1~2μmの範囲にある請求項1乃至4のいずれかに記載の電池ケース用表面処理鋼板。
6. 前記ニッケルーリン合金中のリン含有量が1~12重量%の範囲にある請求項1乃至5のいずれかに記載の電池ケース用表面処理鋼板。
7. 電池ケース用の表面処理鋼板であって、電池ケースの内面側になる面にニッケルーコバルトーリン合金の拡散層が形成されている電池ケース用表面処理鋼板。
8. 電池ケース用表面処理鋼板であって、電池ケースの内面側になる面では、下層として鉄-ニッケル拡散層、上層としてニッケルーコバルトーリン合金の拡散層が形成されており、外面側になる面では、下層として鉄-ニッケル拡散層、上層としてニッケル層が形成されている電池ケース用表面処理鋼板。

9. 電池ケース用の表面処理鋼板であつて、電池ケースの内面側になる面では、下層として鉄-ニッケル拡散層、中間層としてニッケル層、上層としてニッケル-コバルト-トーリン合金の拡散層が形成されており、外面側になる面では、下層として鉄-ニッケル拡散層、上層としてニッケル層が形成されている電池ケース用表面処理鋼板。

10. 前記ニッケル-コバルト-トーリン合金の厚みが0.1～2μmの範囲にある請求項7乃至9のいずれかに記載の電池ケース用表面処理鋼板。

11. 前記ニッケル-コバルト-トーリン合金中のコバルト含有量が5～30重量%、リン含有量が1～12重量%の範囲にある請求項7乃至10のいずれかに記載の電池ケース用表面処理鋼板。

12. 内面にニッケル-トーリン合金の拡散層が形成されている電池ケース。

13. 内面には、下層として鉄-ニッケル拡散層、上層としてニッケル-トーリン合金層が形成されており、外面には、下層として鉄-ニッケル拡散層、上層としてニッケル層が形成されている電池ケース。

14. 内面には、下層として鉄-ニッケル拡散層、中間層としてニッケル層、上層としてニッケル-トーリン合金層が形成されており、外面には、下層として鉄-ニッケル拡散層、上層としてニッケル層が形成されている電池ケース。

15. 前記ニッケル-トーリン合金の拡散層がNi, Pを含むことを特徴とする請求項12乃至14のいずれかに記載の電池ケース。

16. 前記ニッケル-トーリン合金中のリン含有量が1～12重量%の範囲にある請求項12乃至15のいずれかに記載の電池ケース。

17. 内面にはニッケル-コバルト-トーリン合金の拡散層が形成されている電池ケース。

18. 内面には、下層として鉄-ニッケル拡散層、上層としてニッケル-コバルト-トーリン合金の拡散層が形成されており、外面側になる面では、下層として鉄-ニッケル拡散層、上層としてニッケル層が形成されている電池ケース。

19. 内面には、下層として鉄ニッケル拡散層と、中間層としてニッケル層、上層としてニッケルコバルトーリン合金の拡散層が形成されており、外面側になる面では、下層として鉄ニッケル拡散層、上層としてニッケル層が形成されている電池ケース。

20. 前記ニッケルコバルトーリン合金中のコバルト含有量が5～30重量%、リン含有量が1～12重量%の範囲にある請求項17乃至19のいずれかに記載の電池ケース。

21. 請求項12乃至20のいずれかに記載の電池ケースが、絞り成形法、D I成形法又はDTR成形法によって得られたものである電池ケース。

22. 請求項12乃至21のいずれかの電池ケースを用いて、この電池ケース内部に、正極側活物質、負極側活物質を充填した電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04869

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M2/02, C23C10/28, 12/02, 30/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M2/02, C23C10/28, 12/02, 30/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97/42668 A1 (Toyo Kohan Co., Ltd.), 13 November, 1997 (13.11.97),	1, 4-6, 12, 15, 16, 21, 22
A	Claims 1 to 14; examples & AU 9726522 A & TW 430698 A	2, 3, 7-11, 13, 14, 17-20
X	JP 2-129395 A (Toyo Kohan Co., Ltd.), 17 May, 1990 (17.05.90),	1-6, 12-16, 21, 22
A	Claims 1 to 4; examples (Family: none)	7-11, 17-20
X	JP 9-306438 A (Katayama Tokushu Kogyo Kabushiki Kaisha), 28 November, 1997 (28.11.97),	1, 4-7, 10-12, 15-17, 20-22
A	Claims 1 to 11; Par. Nos. [0014] to [0016] (Family: none)	2, 3, 8, 9, 13, 14, 18, 19

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 May, 2003 (29.05.03)Date of mailing of the international search report
10 June, 2003 (10.06.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04869

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1103638 A1 (Toyo Kohan Co., Ltd.), 30 May, 2001 (30.05.01), Claims; [Substratum nickel plating], [Formation of diffusion layer] & WO 00/5437 A1 & CN 1311829 A	1, 4-6, 12, 15, 16, 21, 22
A		2, 3, 7-11, 13, 14, 17-20
A	JP 9-306439 A (Katayama Tokushu Kogyo Kabushiki Kaisha), 28 November, 1997 (28.11.97), Claims 1 to 15 (Family: none)	1-22
A	WO 00/65672 A (Toyo Kohan Co., Ltd.), 02 November, 2000 (02.11.00), Claims 1 to 10 & AU 2000-38411 A	1-22
A	WO 00/65671 A (Toyo Kohan Co., Ltd.), 02 November, 2000 (02.11.00), Claims 1 to 8 & AU 2000-38410 A	1-22
A	JP 2001-279489 A (Dowa Mining Co., Ltd.), 10 October, 2001 (10.10.01), Claims 1 to 4 (Family: none)	1-22
A	JP 2002-50324 A (Toyo Kohan Co., Ltd.) 15 February, 2002 (15.02.02), Claims 1 to 15 (Family: none)	1-22
P,A	JP 2002-155394 A (Toyo Kohan Co., Ltd.), 31 May, 2002 (31.05.02), Claims 1 to 6 (Family: none)	1-22
P,A	JP 2002-212778 A (Nippon Steel Corp.), 31 July, 2002 (31.07.02), Claims 1 to 7 (Family: none)	1-22

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷. H01M 2/02, C23C 10/28, 12/02, 30/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷. H01M 2/02, C23C 10/28, 12/02, 30/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 97/42668 A1 (東洋鋼板株式会社) 1997.11.13 請求項1-14、実施例など (& AU 9726522 A & TW 430698 A)	1, 4-6, 12, 15, 16, 21, 22 2, 3, 7-11, 13, 14, 17-20
X	JP 2-129395 A (東洋鋼板株式会社) 1990.05.17 請求項1-4、実施例など (ファミリーなし)	1-6, 12-16, 21, 22 7-11, 17-20
A		

 C欄の綱きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 05. 03

国際調査報告の発送日

10.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

植 前 充 司



4 X 9445

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X	JP 9-306438 A (片山特殊工業株式会社) 1997.11.28 請求項1-11、段落0014-0016など (ファミリーなし)	1, 4-7, 10-12, 15-17, 20-22
A		2, 3, 8, 9, 13, 14, 18, 19
X	EP 1103638 A1 (Toyo Kohan Co., Ltd) 2001.05.30 claims, [Substratum nickel plating], [Formation of diffusion layer] (& WO 00/5437 A1 & CN 1311829 A)	1, 4-6, 12, 15, 16, 21, 22
A		2, 3, 7-11, 13, 14, 17-20
A	JP 9-306439 A (片山特殊工業株式会社) 1997.11.28 請求項1-15など (ファミリーなし)	1-22
A	WO 00/65672 A (東洋鋼板株式会社) 2000.11.02 請求項1-10など (& AU 2000-38411 A)	1-22
A	WO 00/65671 A (東洋鋼板株式会社) 2000.11.02 請求項1-8など (& AU 2000-38410 A)	1-22
A	JP 2001-279489 A (同和鉱業株式会社) 2001.10.10 請求項1-4など (ファミリーなし)	1-22
A	JP 2002-50324 A (東洋鋼板株式会社) 2002.02.15 請求項1-15など (ファミリーなし)	1-22
P, A	JP 2002-155394 A (東洋鋼板株式会社) 2002.05.31 請求項1-6など (ファミリーなし)	1-22
P, A	JP 2002-212778 A (新日本製鐵株式会社) 2002.07.31 請求項1-7など (ファミリーなし)	1-22

特許協力条約

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]

REC'D 25 MAR 2004

WIPO PCT

出願人又は代理人 の書類記号 2028PCT	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/IPEA/416）を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP03/04869	国際出願日 (日.月.年) 17.04.2003	優先日 (日.月.年) 22.04.2002
国際特許分類 (IPC) Int.Cl ¹ . H01M 2/02, C23C 10/28, 12/02, 30/00		
出願人（氏名又は名称） 東洋鋼鉄株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条（PCT36条）の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。

この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び／又はこの国際予備審査機関に対して訂正を含む明細書、請求の範囲及び／又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で _____ ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

- I 国際予備審査報告の基礎
- II 優先権
- III 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV 発明の單一性の欠如
- V PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI ある種の引用文献
- VII 国際出願の不備
- VIII 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 10.10.2003	国際予備審査報告を作成した日 10.03.2004	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 植前充司	4X 9445
	電話番号 03-3581-1101 内線 3477	

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。PCT規則70.16, 70.17)

 出願時の国際出願書類

<input type="checkbox"/> 明細書	第 _____	ページ、	出願時に提出されたもの
<input type="checkbox"/> 明細書	第 _____	ページ、	国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/> 明細書	第 _____	ページ、	付の書簡と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/> 請求の範囲	第 _____	項、	出願時に提出されたもの
<input type="checkbox"/> 請求の範囲	第 _____	項、	PCT19条の規定に基づき補正されたもの
<input type="checkbox"/> 請求の範囲	第 _____	項、	国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/> 請求の範囲	第 _____	項、	付の書簡と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/> 図面	第 _____	ページ/図、	出願時に提出されたもの
<input type="checkbox"/> 図面	第 _____	ページ/図、	国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/> 図面	第 _____	ページ/図、	付の書簡と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/> 明細書の配列表の部分	第 _____	ページ、	出願時に提出されたもの
<input type="checkbox"/> 明細書の配列表の部分	第 _____	ページ、	国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/> 明細書の配列表の部分	第 _____	ページ、	付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
- PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
- 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、スクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- この国際出願に含まれる書面による配列表
- この国際出願と共に提出された磁気ディスクによる配列表
- 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
- 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された磁気ディスクによる配列表
- 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
- 書面による配列表に記載した配列と磁気ディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- 明細書 第 _____ ページ
- 請求の範囲 第 _____ 項
- 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条 (PCT35条(2)) に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)

請求の範囲 5, 6, 8-11, 16, 18-20 有
 請求の範囲 1-4, 7, 12-15, 17, 21, 22 無

進歩性 (I S)

請求の範囲 8, 9, 18, 19 有
 請求の範囲 1-7, 10-17, 20-22 無

産業上の利用可能性 (I A)

請求の範囲 1-22 有
 請求の範囲 無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

[文献一覧] 下記の文献は何れも国際調査報告の際に引用した文献である。

1. WO 97/42668 A1 (東洋鋼板株式会社) 1997.11.13
2. JP 2-129395 A (東洋鋼板株式会社) 1990.05.17
3. JP 9-306438 A (片山特殊工業株式会社) 1997.11.28
4. EP 1103638 A1 (Toyo Kohan Co., Ltd) 2001.05.30

[説明]

請求の範囲第1, 12, 21, 22項は、文献1-4の記載から新規性・進歩性を有さない。何れの文献においても「拡散層」であることの記載はないものの、層形成後熱処理を施す（文献によつてはその際に拡散現象が起きることが示唆するものもある）ことが明らかにされているから、自ずと拡散層となつてゐるものと認められる。

請求の範囲第2, 3, 13, 14項は、文献2の記載から新規性・進歩性を有しない。文献2の記載からすれば、基材側から鉄-ニッケル拡散層、ニッケル層が存在し、かつ、少なくとも片面にはニッケル-リン拡散層が形成されている。

請求の範囲第4, 15項は、文献1-4の記載から新規性・進歩性を有さない。何れの文献においてもNi-Pを含むことの明示はないものの、層形成、熱処理により本願発明と同じように得ている以上、自ずと含まれているものと認められる。

請求の範囲第5, 6, 16項は、文献1-4の記載から進歩性を有さない。層を形成するにあたり、その割合や厚みを最適に調整することは当業者が通常有する創作能力の発揮にすぎない。

請求の範囲第7-9, 17-19項は文献3の記載から新規性・進歩性を有さず、さらに請求の範囲第20項は文献3の記載から進歩性を有さない。文献3にはCo系の層を上層に形成し熱処理を施すことが記載されており、Ni-Co-P拡散層が形成されるものと認められる。また、その実施にあたり割合を調整することは当業者が通常有する創作能力の発揮にすぎない。